# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006997

International filing date: 05 April 2005 (05.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-114358

Filing date: 08 April 2004 (08.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application: 2004年 4月 8日

出 願 番 号

Application Number: 特願 2 0 0 4 - 1 1 4 3 5 8

バリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 \*\*\*

番号 JP2004—114358
The country code and number

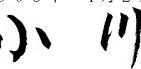
of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

出 願 人 東芝電池株式会社

Applicant(s):

2005年 4月22日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】 特許願 【整理番号】 TD003069A 【提出日】 平成16年 4月 8日 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 H01M 2/00【発明者】 【住所又は居所】 東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内 鈴木 正美 【氏名】 【発明者】 【住所又は居所】 東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内 【氏名】 早見 宗人 【発明者】 東京都品川区南品川三丁目4番10号 【住所又は居所】 東芝電池株式会社内 【氏名】 加納 幸司 【発明者】 【住所又は居所】 東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内 宇田川 和男 【氏名】 【特許出願人】 【識別番号】 000003539 【氏名又は名称】 東芝電池株式会社 【代理人】 【識別番号】 100087332 【弁理士】 【氏名又は名称】 猪股 祥晃 【電話番号】 03-3501-6058 【選任した代理人】 【識別番号】 100081189 【弁理士】 【氏名又は名称】 猪股 弘子 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 0 1 2 7 6 0 【納付金額】 16,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 【物件名】 明細書 【物件名】 図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0018372

# 【書類名】特許請求の範囲

# 【請求項1】

負極作用物質としてアルカリ金属またはその合金を用い、正極作用物質として常温で液体であるオキシハロゲン化物を用い、底部を有する電池缶内に負極作用物質および正極作用物質を収納して密封口されている液体作用物質電池において、電池缶底部内面に、金属板が電池缶底部内面との間に一部空間が形成されるように設けられていることを特徴とする液体作用物質電池。

# 【請求項2】

金属板が予め成形加工されており、その形状により金属板と電池缶底面との間に空間が 形成されている請求項1記載の液体作用物質電池。

# 【請求項3】

電池缶底面が予め成形加工されており、その形状により金属板と電池缶底面との間に空間が形成されている請求項1記載の液体作用物質電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】液体作用物質電池

【技術分野】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$ 

本発明は、液体の作用物質兼電解液を用いた液体作用物質電池に係わり、さらに詳しくは、電池缶に外部端子を溶接する際の作業安全性を高めた液体作用物質電池に係わる。

# 【背景技術】

[00002]

負極作用物質としてリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、またはその合金を用い、正極作用物質として常温で液体である塩化チオニル、塩化スルフリル、塩化ホスホリルなどのオキシハロゲン化物を用いたいわゆる液体作用物質電池は、エネルギー密度が大きく、貯蔵特性に優れ、作動温度範囲が広いという特徴をもち、産業用機器のメモリバックアップ等の電源として広く使用されている。

[0003]

かかる電池は、一般に負極端子を兼ねる缶体の内周面にアルカリ金属またはその合金からなる負極活物質が圧着されており、缶体内に多孔質炭素を主構成材とする正極体がセバレータを介して設置されている。また、正極作用物質兼電解液である前述のオキシハロゲン化物を主成分とする液体作用物質が、缶体内に収容されている。また前記正極体は、多孔質炭素と金属メッシュや金属棒の様な正極集電体とからなっている。

 $[0\ 0\ 0\ 4\ ]$ 

この様な液体作用物質電池は、負極作用物質と正極作用物質とが直接接触するが、負極作用物質の表面に、正極作用物質やそれに溶解せしめた電解質との反応生成物(塩化リチウムなどのハロゲン化アルカリ金属塩)の保護被膜が形成されるため、これが負極作用物質と液体正極作用物質兼電解液の直接的な反応を抑制し、電池の自己放電を防止すると共に、発熱の回避など、電池の安全性の確保に寄与している。

[0005]

一方で、これらの電池はその用途から電池に外部端子やコネクターを接合して使われることが多く、電池の底部およびトップにスポット溶接などにより外部端子やリード箔を溶接して用いられることが多い。

[0006]

しかしながら、電池缶底部に外部端子を溶接する際の溶接熱が直接的に電池内部の負極作用物質に伝わると、負極作用物質が溶融し、負極作用物質の表面を被覆していた保護被膜による正負極作用物質の隔離機能が働かず、電池内で負極作用物質と正極作用物質が瞬時に反応し、電池の内部圧力が上昇し、ごく稀に電池缶底部に設けた略十字状の薄肉部による防爆弁機構が、切裂破壊を起こすことがあった。

[0007]

電池缶底面へ外部端子を溶接する際のこの危険性を回避するため、通常は外部端子の溶接位置を電池缶の底面中央よりとし、負極作用物質の設置面に近接する底面外周部を避けるようにして対処していた。

[0008]

しかしながら、電池缶への負極作用物質の圧着位置がずれ、電池缶底面に負極作用物質がはみ出した場合には、その後の外部端子溶接作業時に溶接熱が負極作用物質に伝わり、電池の内部圧力が上昇し、防爆弁の切裂破壊を起こすことがごく稀にあった。

 $[0\ 0\ 0\ 9\ ]$ 

このような問題に対して対策を示したものとしては特許文献 1 がある。この特許文献 1 は、液体作用物質電池が半田槽への落下した場合に高温の熱が瞬時に大量にかかって防爆機能が作動しないうちに破裂する、という事態に対処したものであるが、その二次的効果として、上記の外部端子溶接時の電池破裂の危険性にも対処できることが示されており、その対策として、ポリテトラフルオロエチレン等の樹脂製環状体を電池缶底部に挿入することが示されている。

# $[0\ 0\ 1\ 0]$

しかしながら、この場合には次のような問題点がある。すなわち、樹脂製環状体は熱的安定性とオキシハロゲン化物に対する耐性から実質的にはポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂が用いられており、このフッ素樹脂と負極作用物質のリチウムとが反応してフッ化リチウムを形成するため好ましくない。また、電池の構造及び製造上の制約から負極作用物質を電池缶内面に圧着する前に予め電池缶底部に樹脂製環状体を挿入しておく必要があるが、樹脂製環状体を電池缶に挿入した後の移載工程での振動や静電気により、負極作用物質を電池缶に圧着する前に樹脂製環状体が外れたり、傾いたりすることがあり、電池の量産を考慮した場合、十分な対策になり得るとは言えなかった。

【特許文献1】特開平6-68863号公報

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

# $[0\ 0\ 1\ 1\ ]$

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その課題は、外部端子を電池組立後に溶接することになる液体作用物質電池において、電池缶内面に圧着する負極作用物質に位置ずれが生じ、電池缶底面に負極作用物質がはみ出した場合でも、その後の外部端子溶接作業において破裂を起こさないように、安全性を向上させることにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### $[0\ 0\ 1\ 2]$

すなわち本発明は、負極作用物質としてリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属またはその合金を用い、正極作用物質として常温で液体である塩化チオニル、塩化スルフリル、塩化ホスホリルなどのオキシハロゲン化物を用い、底部を有する電池缶内に負極作用物質および正極作用物質を収納して密封口されている液体作用物質電池において、電池缶底部内面に金属板が、電池缶底部内面との間に一部空間が形成されるように設けられていることを特徴とする。

# $[0\ 0\ 1\ 3\ ]$

これにより、たとい負極作用物質の圧着位置にずれが生じ電池缶底面に負極作用物質がはみ出した場合でも、溶接熱が直接的に負極作用物質に伝わることを防止でき、その後の外部端子溶接作業を安全に行うことができる。

#### $[0 \ 0 \ 1 \ 4]$

上記において金属板と電池缶底部内面との間に空間を形成するには、金属板が予め該空間を形成するような形に成形加工されていてもよいし、また、電池缶底面が該空間を形成するような形に予め成形加工されていてもよい。これにより前記金属板と電池缶底面の空間を確実に保つことができる。金属板と電池缶の空間は0.2mm以上であることが望ましく、実質的には0.3mmから0.6mmの間にあることが好ましい。なぜなら、空間が0.2mm未満であると外部端子溶接の際に電池缶が溶接棒から受ける加圧力により変形した場合、溶接熱がはみ出した負極作用物質に伝わることがあり、また空間を厚く設けるとその分、電池の内容積が減少し、電池の放電容量の減少を招くからである。

#### $[0\ 0\ 1\ 5\ ]$

また、電池缶の底部に十字状の薄肉部を設けるなど、電池缶に防爆弁機構を持たせる場合には、防爆弁の開口機構を妨げないように、金属板の中央部に開口部を設けるとよい。これにより電池の高温加熱や過充電等により電池の内圧が異常に上昇した場合でも、防爆弁が作動して速やかに内圧を開放することができ、破裂などの危険を未然に防ぐことができる。

#### $[0\ 0\ 1\ 6]$

電池缶底部への金属板設置方法は、溶接による固定が好ましい。金属板が溶接固定されていると、電池生産工程中での位置ずれなどがなく、安定して取り扱うことができる。また、万が一電池を落下させた場合においても、金属板の位置ずれによる電池特性への不具合がない。

#### 【発明の効果】

#### $[0\ 0\ 1\ 7]$

以上説明したように、本発明によれば、電池缶内面に圧着する負極作用物質に位置ずれが生じ、電池缶底面に負極作用物質がはみ出した場合でも、その後の端子溶接作業において破裂を起こすことがなく安全に作業を行える、安全性に優れた電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

#### [0018]

以下、本発明の液体作用物質電池について図面を用いて説明する。

#### (実施例1)

図1に本発明の実施例1の電池の断面図を示す。図1は、負極作用物質にリチウム、正極作用物質に塩化チオニルを用いた、1/2AAサイズの塩化チオニル・リチウム電池の断面図である。また図2に同じく電池缶底部の断面拡大図を、図3に本発明の実施例及び比較例の電池の電池底面図をそれぞれ示す。

# $[0\ 0\ 1\ 9\ ]$

図1において、1は負極端子を兼ねる直径14mmのステンレス製の電池缶で、電池缶の底面には長さ8mm、残厚 $60\mu$ mの×字刻印による防爆弁が設置してある。この電池缶の内周面には金属リチウムからなる筒状の負極2が圧着されている。3は多孔質炭素正極体で、アセチレンブラック45質量%、ファーネスブラック45質量%及びポリテトラフルオロエチレン10質量%を、水とエタノールとの混合液と共に混練したものを、正極集電体7の周囲に直径10mm、高さ15mmに成形し、150℃で8時間真空乾燥したものである。この正極集電体7はニッケルのエキスバンドメタルを円筒状に成形したものである。

### [0020]

図中、8はガラス繊維不織布によるセバレータで、負極と正極とを隔離している。5は底紙、4はつば紙で、いずれもガラス繊維不織布からなり、セパレータとして機能している。電池缶1の上面開口部には、電池蓋9がレーザー溶接されている。この電池蓋9の中心には、パイプ状の正極端子11がガラスシール10により電気的に絶縁されている。正極端子11の下端は、正極集電体7とリード箔13を介して電気的に接続されている。

#### [0021]

前記缶体1内にはパイプ状の正極端子11から注入された正極作用物質兼電解液14が収容されている。この電解液は塩化チオニルに電解質として塩化アルミニウムと塩化リチウムをそれぞれ1.2mo1/1づつ溶解したものである。パイプ状の正極端子11には封口体15が挿入され、レーザー溶接されている。

#### $[0\ 0\ 2\ 2]$

12はエポキシ樹脂からなる封口樹脂であり、6は熱収縮フィルムからなる外装チューブである。

ここで16は板厚0.3mmのステンレス製の金属板であり、電池缶1に金属リチウム2を圧着する前の工程で電池缶1の底部内面にスポット溶接を行い固定している。金属板16は外径 $\phi12.8$ mm、内径 $\phi4$ mmのリング状であり、缶内底面と金属板の内円部との間に0.3mmの空間ができる様に、金属板の中央部にに $\phi9$ mmの皿状の隆起部が設けられている。電池缶との溶接は金属板のフランジ部分で行っている。この金属板は予め溶接により電池缶に固定されているため、次工程のリチウム圧着工程でも金属板がずれることがなく、量産性の点からも優れている。

#### $[0\ 0\ 2\ 3\ ]$

また図中において17は負極外部端子であり、電池組立後に電池缶1の底面にスポット溶接を行ない接合している。外部端子17は図3に示すごとく、外部端子17が電池缶に設けた防爆弁と重なり合わないような位置になるように溶接されている。この溶接位置の詳細は、溶接中心が電池の中心に対し $\phi7$ mmの円周上に配置するように行っており、 $\phi9$ mmの隆起部を設けた金属リングに対し、電池缶と外部端子の溶接点の熱が直接的に伝わることはない。この電池を1000個製作した。

#### [0024]

(実施例2)

金属リチウム2を意図的に電池底面よりにずらして電池缶に圧着し、図4に示す断面拡大図のように金属リチウムを電池缶底面にはみ出させた。それ以外は実施例1と同様にして、電池を1000個製作した。

[0025]

(実施例3)

金属板の断面形状を図5の断面拡大図に示すように、周辺部を電池缶側に突き出すように凸部を設けた形状に替えた以外は実施例2と同様にして、電池を1000個製作した。電池缶と金属板の溶接はこの金属板の凹部で行っている。

[0026]

(実施例4)

金属板及び電池缶底面の断面形状を、図6の断面拡大図に示すように金属板をフラット形状とし、電池缶を金属板との間に隙間ができるように凸部のある形とした。それ以外は 実施例2と同様にして、電池を1000個製作した。この場合、電池缶と金属板との空間 は0.6mmであり、電池缶と金属板の溶接はこの電池缶の凸部で行った。

[0027]

(実施例5)

図5の断面拡大図に示す断面形状の金属板を、電池缶内径とほぼ同一の寸法とし、電池 缶底部へ圧入した以外は、実施例2と同様にして電池1000個を製作した。

[0028]

(比較例1)

金属板を用いなかったこと以外は実施例2と同様にして、図7の断面拡大図に示すような電池を1000個製作した。

[0029]

(比較例2)

金属板の形状をフラット形状とし、図8の断面拡大図に示すように金属板と電池缶底面の間に隙間を設けなかった。それ以外は実施例2と同様に電池を1000個製作した。

[0030]

(比較例3)

金属板の替わりにポリテトラフルオロエチレンからなるフラット形状の樹脂板を用いた。それ以外は比較例2と同様に電池を1000個製作した。

[0031]

これらの電池を製作した際の電池の防爆弁の切裂破壊の発生率を表1に示す。

# 【表 1】

	切裂破壊発生率(%)
実施例1	0
実施例2	0
実施例3	0
実施例4	0
実施例5	0
比較例1	10.2
比較例2	3.1
比較例3	2.2

[0032]

表1により明らかなように本発明の実施例1から5の電池では何れも破裂が起こっていない。実施例2から5に示した如く、意図的に金属リチウムを電池缶底面にはみ出させた状態で電池を製作しても、外部端子の溶接時に防爆弁の切裂破壊を起こすことはなく、極

めて安全である。

[0033]

それに引き換え、金属板を用いなかった比較例1、及びフラットな金属板を用い電池缶底面との間に空間を設けず金属板を固定した比較例2の電池では、防爆弁の切裂破壊を起こす電池が見られた。これは、電池の実生産においても誤って金属リチウム圧着位置がずれた場合には、外部端子溶接時に電池の防爆弁が切裂破壊に至る危険性があることを示している。

 $[0 \ 0 \ 3 \ 4]$ 

また、金属板の替わりに樹脂板を用いた比較例3の電池でも防爆弁の切裂破壊が発生している。防爆弁の切裂破壊した電池を調査した結果、樹脂板の位置ずれが発生しており、 量産性には劣るものであることがわかった。

# 【図面の簡単な説明】

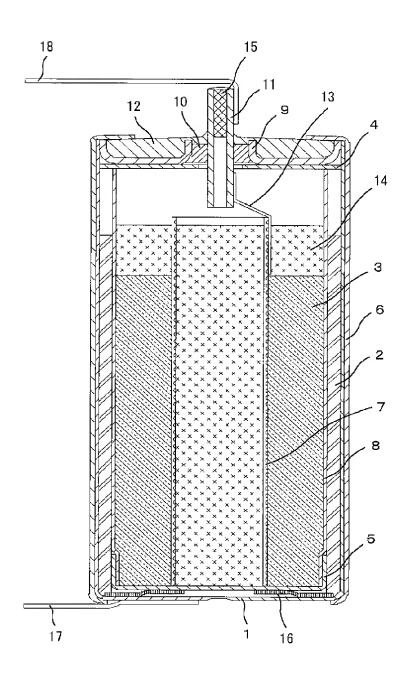
[0035]

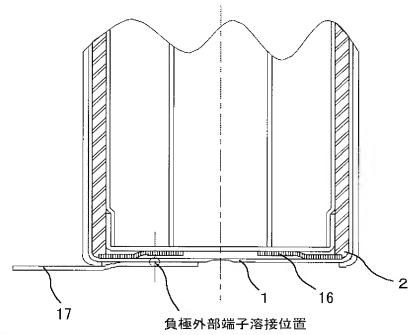
- 【図1】本発明の実施例1の電池の断面図。
- 【図2】図1の電池缶底部の断面拡大図。
- 【図3】本発明の実施例及び比較例の電池の電池底面図
- 【図4】本発明の実施例2の電池の缶底部断面拡大図。
- 【図5】本発明の実施例3の電池の缶底部断面拡大図。
- 【図6】本発明の実施例4の電池の缶底部断面拡大図。
- 【図7】本発明の比較例1の電池の缶底部断面拡大図。
- 【図8】本発明の比較例2の電池の缶底部断面拡大図。

# 【符号の説明】

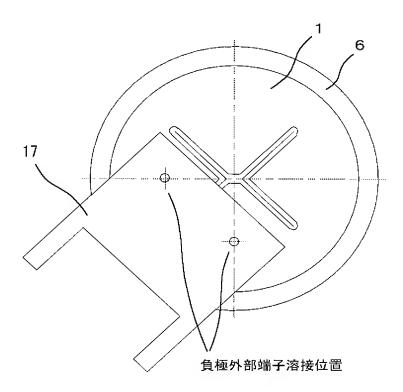
[0036]

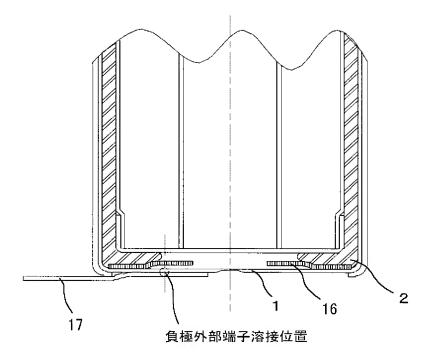
1 …電池缶、2 …負極、3 …多孔質炭素正極体、4 … つは紙(ガラスセバレータ)、5 … 底紙(ガラスセバレータ)、6 …外装チューブ、7 …正極集電体、8 … セバレータ、9 … 電池蓋、10 … ガラスシール、11 … 正極端子、12 … 封口樹脂、13 … リード箔、14 … 正極作用物質兼電解液、15 … 封口体、16 … 金属板、17 … 負極外部端子、18 … 正極外部端子。



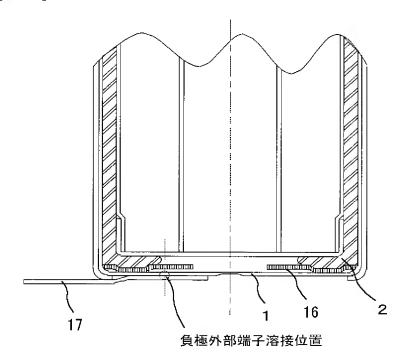


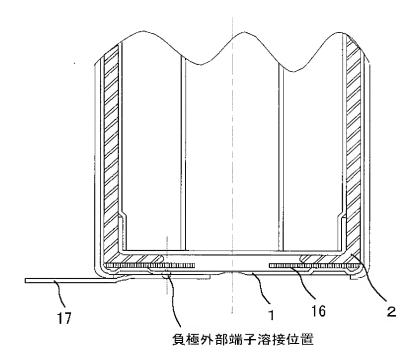
【図3】



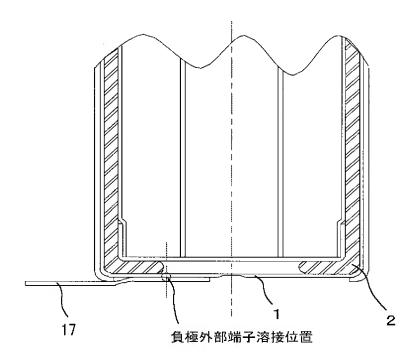


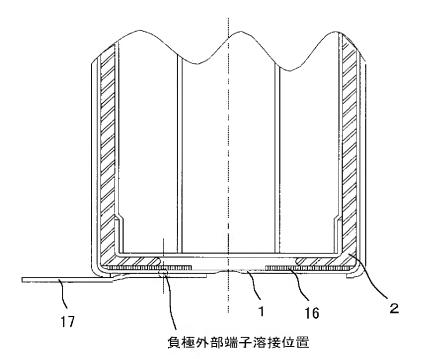
【図5】





【図7】





【書類名】要約書

【要約】

【課題】外部端子を電池組立後に溶接することになる液体作用物質電池において、電池缶内面に圧着する負極作用物質に位置ずれが生じて電池缶底面に負極作用物質がはみ出した場合でも、その後の外部端子溶接作業において防爆弁の切裂破壊を起こさないようにして、電池の安全性を向上させる。

【解決手段】負極作用物質としてリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属またはその合金を用い、正極作用物質として常温で液体である塩化チオニル、塩化スルフリル、塩化ホスホリルなどのオキシハロゲン化物を用い、底部を有する電池缶内に負極作用物質および正極作用物質を収納して密封口されている液体作用物質電池であって、電池缶底部内面に金属板を、電池缶底部内面との間に一部空間が形成されるように溶接したことにより、外部端子を溶接した際に溶接熱が直接負極作用物質に伝わらないようにした。

【選択図】図1

0000000353919900808

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社